



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월12일
 (11) 등록번호 10-1620194
 (24) 등록일자 2016년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0129411

(22) 출원일자 2014년09월26일

심사청구일자 2014년09월26일

(65) 공개번호 10-2015-0037601

(43) 공개일자 2015년04월08일

(30) 우선권주장

1020130116963 2013년09월30일 대한민국(KR)

1020140072553 2014년06월16일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009508667 A

KR1020130082458 A

WO2012081601 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김성진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

손승용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김애라

전체 청구항 수 : 총 13 항

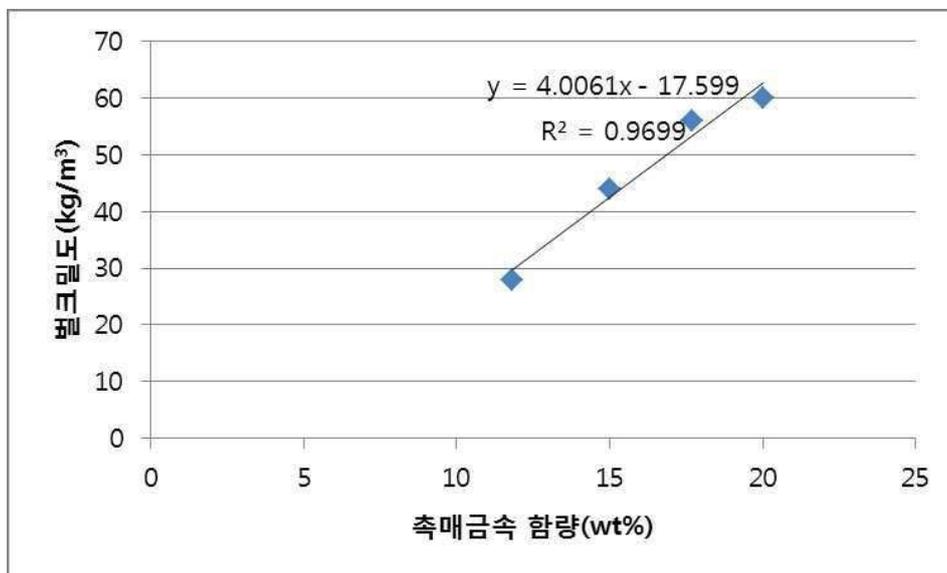
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **탄소나노튜브 집합체의 벌크 밀도 조절 방법**

(57) 요약

탄소나노튜브 집합체를 제조함에 있어서 벌크밀도를 조절할 수 있는 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 번들형 탄소나노튜브 집합체의 벌크 밀도를 용이하게 조절할 수 있으므로 다양한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

강경연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

차진명

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

우지희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

수산화알루미늄을 100 내지 500℃의 제1 소성온도에서 소성하여 지지체를 형성하고,
 상기 지지체에 촉매 금속 전구체를 담지시킨 후 100 내지 800℃의 제2 소성온도에서 소성하여 얻은 담지 촉매를
 탄소 함유 화합물과 가열 하에 접촉 반응시켜 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법에 있어서,
 상기 제1 소성온도, 제2 소성온도, 촉매 담지량, 또는 반응시간을 조절하여 10kg/m³ 이상의 벌크 밀도를 갖는 탄
 소나노튜브 집합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 탄소나노튜브 집합체의 벌크 밀도가 100kg/m³ 이하인 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 탄소나노튜브 집합체의 적어도 일부가 변형인 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 제2 소성온도는 상기 제1 소성온도보다 200 내지 400℃ 높은 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제1 소성온도는 300 내지 500℃ 이고, 상기 제2 소성온도는 550 내지 800℃ 인 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 촉매 금속이 Fe, Co, Mo, V 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 제2 소성온도가 675℃ 보다 낮은 구간에서는 제2 소성온도가 높아질수록 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도
 가 증가하고, 제2 소성온도가 675℃ 보다 높은 구간에서는 제2 소성온도가 증가함에 따라 탄소나노튜브 집합체
 의 벌크밀도가 감소하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 촉매 금속의 함량이 촉매 총 중량을 기준으로 5 내지 30중량%인 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매 금속의 함량(x_1)과 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 1의 관계를 만족하는 것인 방법:

[수학적 1]

$$y = a_1x_1 + b_1$$

상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_1 은 촉매 총중량을 기준으로 한 촉매금속 함량으로서 10 내지 30(wt%), a_1 은 반응시간에 따라 결정되는 4 내지 7의 상수, b_1 은 반응시간에 따라 결정되는 -15 내지 -40의 상수임.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 탄소 함유 화합물과의 반응시간(hr)에 비례하여 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 1.2 내지 1.5배 증가하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 담지 촉매 제조시, 촉매 금속 대비 유기산을 5:1 내지 30:1의 몰비로 첨가하며, 유기산 첨가량을 조절하여 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도를 조절하는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수(x_2)와 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 2의 관계를 만족하는 것인 방법:

[수학적 2]

$$y = a_2x_2 + b_2$$

상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_2 는 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수, a_2 는 1 내지 1.5의 상수, b_2 는 20 내지 40의 상수임.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 탄소 함유 화합물과의 반응은 유동층 반응기에서 실시되는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브 집합체 제조방법, 특히 벌크밀도가 조절된 번들형 탄소나노튜브 집합체를 제조할 수 있

는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소나노구조체(carbon nanostructures, CNS)는 나노튜브, 나노헤어, 풀러렌, 나노콘, 나노호른, 나노로드 등 다양한 형상을 갖는 나노크기의 탄소나노구조체를 지칭하며, 여러 가지 우수한 성질을 보유하기 때문에 다양한 기술분야에서 활용도가 높다.
- [0003] 그 중에서도 특히 탄소나노튜브(carbon nanotube, 탄소나노튜브)는 6각형으로 배열된 탄소원자들이 튜브 형태를 이루고 있는 물질로, 직경이 대략 1 내지 100 nm으로 이루어진다. 이와 같은 탄소나노튜브는 특유의 나선성(chirality)에 따라 부도체, 전도체 또는 반도체 성질을 나타내며, 탄소 원자들이 강력한 공유결합으로 연결되어 있어 인장강도가 강철보다 대략 100 배 이상 크고, 유연성과 탄성 등이 뛰어나며, 화학적으로도 안정한 특성을 가진다.
- [0004] 상기 탄소나노튜브의 종류에는, 한 겹으로 구성되고 직경이 약 1 nm인 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SW탄소나노튜브), 두 겹으로 구성되고 직경이 약 1.4 내지 3 nm인 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DW탄소나노튜브) 및 셋 이상의 복수의 겹으로 구성되고 직경이 약 5 내지 100 nm인 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MW탄소나노튜브)가 있다.
- [0005] 화학적 안정성, 우수한 유연성과 탄성 등과 같은 특징으로 인해, 탄소나노튜브는 다양한 분야, 예를 들어 우주항공, 연료전지, 복합재료, 생명공학, 의약, 전기전자, 반도체 등에서 그 제품화 및 응용 연구가 진행되고 있다. 하지만, 탄소나노튜브의 1차 구조는 그 직경이나 길이를 산업적인 응용이 가능한 실제의 규격에 이르도록 직접적으로 조절하는데 한계가 있어, 탄소나노튜브의 뛰어난 물성에도 불구하고 산업상 응용이나 적용에 많은 제약이 따른다.
- [0006] 상기 탄소나노튜브는 일반적으로 아크 방전법(arc discharge), 레이저 증발법(laser ablation), 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition) 등에 의하여 제조된다. 그러나 상기 아크 방전법 및 레이저 증발법은 대량 생산이 어렵고, 과도한 아크 생산비용 또는 레이저 장비 구입비용이 문제된다. 또한 상기 화학 기상 증착법은 기상 분산 촉매를 사용하는 방법인 경우 합성속도가 매우 더디고 합성되는 탄소나노튜브의 입자가 너무 작은 문제가 있으며, 담지 촉매를 사용하는 방법인 경우 반응기 내의 공간 이용 효율이 크게 떨어져 탄소나노튜브의 대량 생산에 한계가 있다. 따라서, 화학 기상 증착법에 있어서 탄소나노튜브의 수율을 높이기 위하여 촉매, 반응 조건 등에 대한 연구가 계속되고 있다.
- [0007] 상기 촉매는 주로 촉매활성적인 성분이 산화물 형태, 부분 또는 완전 환원된 형태, 또는 수산화물 형태를 갖고, 통상적으로 탄소나노튜브 제조에 사용될 수 있는 담지 촉매, 공침 촉매 등일 수 있다. 이중 담지 촉매를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 담지 촉매가 사용되는 경우 촉매 자체의 벌크 밀도가 공침 촉매에 비해 높고 공침 촉매와 달리 10 마이크로 이하의 미분이 적어 유동화 과정에서 발생할 수 있는 마모(attrition)에 의한 미분발생 가능성을 줄일 수 있으며, 촉매 자체의 기계적 강도도 우수하여 반응기 운전을 안정하게 할 수 있는 효과를 갖기 때문이다.
- [0008] 특히 유동층 반응기를 이용하여 탄소나노튜브를 제조하는 공정에서는 생성되는 탄소나노튜브의 벌크밀도가 일정 수준인 것이 유리하다.
- [0009] 또한, 한편 탄소나노튜브를 고분자와 컴파운딩하여 얻어지는 복합소재의 물성을 개선하기 위해서는 직경이 작고, 컴파운딩시 분산 및 혼합이 잘 될 수 있는 변형 탄소나노튜브가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 고분자와 컴파운딩시 분산 및 혼합이 잘 이루어질 수 있는 변형 구조를 갖는 탄소나노튜브를 벌크밀도를 조절하면서 높은 수율로 제공할 수 있는 탄소나노튜브 집합체 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 집합체를 포함하는 복합 소재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,
- [0013] 수산화알루미늄을 100℃ 이상 500℃ 이하의 제1 소성온도에서 소성하여 지지체를 형성하고,
- [0014] 상기 지지체에 촉매 금속 전구체를 담지시킨 후 100℃ 이상 800℃ 이하의 제2 소성온도에서 소성하여 얻은 담지 촉매를 탄소 함유 화합물과 가열 하에 접촉 반응시켜 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법에 있어서,
- [0015] 상기 제1 소성온도, 제2 소성온도, 촉매 담지량 또는 반응시간을 조절하여 10 kg/m³ 이상의 벌크 밀도를 갖는 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 집합체를 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 탄소나노튜브 집합체를 포함하는 복합소재를 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 방법은 분산 및 혼합이 잘 될 수 있는 번들형태를 가진 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도를 조절할 수 있으므로, 상기 탄소나노튜브를 포함하는 복합소재의 물성을 개선하는 것이 가능해진다. 그 결과 본 발명에 따른 방법으로 제조된 탄소나노튜브 집합체는 에너지 소재, 기능성 복합재, 의약, 전지, 반도체, 표시소자 및 이들의 제조방법 등 다양한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브 집합체의 촉매금속 함량과 벌크밀도 값의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브 집합체의 유기산1몰 대비 촉매금속 몰수에 따른 벌크밀도 값의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1에서 얻은 CNT 집합체의 SEM 이미지이다.
- 도 6은 실시예 2에서 소성온도에 따른 CNT 집합체의 벌크밀도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 7 및 도 9는 각각 실시예 3 및 실시예 4에서 촉매 금속 함량에 따른 벌크밀도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 8 및 도 10은 각각 실시예 3 및 실시예 4에서 얻은 CNT 집합체의 SEM 이미지이다.
- 도 11은 실시예 5에서 유기산대비 촉매금속 함량에 따른 벌크밀도 변화를 나타내는 그래프이고, 도 12는 실시예 5에서 얻어진 번들형 탄소나노튜브 집합체의 SEM 이미지이다.
- 도 13은 실시예 6에서 얻어진 탄소나노튜브 집합체를 함유하는 고분자 컴파운드의 표면저항을 측정된 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 수산화알루미늄을 100 내지 500℃의 제1 소성온도에서 소성하여 지지체를 형성하고, 상기 지지체에 촉매 금속 전구체를 담지시킨 후 100 내지 800℃의 제2 소성온도에서 소성하여 얻은 담지 촉매를 탄소 함유 화합물과 가열 하에 접촉 반응시켜 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 제1 소성온도, 제2 소성온도, 촉매 담지량, 또는 반응시간을 조절하여 10 kg/m³ 이상의 벌크 밀도를 갖는 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0022] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소나노튜브 집합체의 벌크 밀도는 100kg/m³ 이하일 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소나노튜브 집합체의 적어도 일부가 번들형일 수 있다.
- [0024] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 소성온도는 상기 제1 소성온도보다 200 내지 400℃ 높은 것일 수 있다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 소성온도는 300 내지 500℃ 이고, 상기 제2 소성온도는 550 내지 800℃ 인 것일

수 있다.

- [0026] 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 금속이 Fe, Co, Mo, V 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 따르면, 상기 제2 소성온도가 675℃ 보다 낮은 구간에서는 제2 소성온도가 높아질수록 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 증가하고, 제2 소성온도가 675℃ 보다 높은 구간에서는 제2 소성온도가 증가함에 따라 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 감소하는 것일 수 있다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 금속의 함량이 촉매 총 중량을 기준으로 5 내지 30중량%인 것일 수 있다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 촉매 금속의 함량(x_1)과 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 1의 관계를 만족하는 것일 수 있다:
- [0030] [수학적 1]
- [0031] $y = a_1x_1 + b_1$
- [0032] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_1 은 촉매 총중량을 기준으로 한 촉매금속 함량으로서 10 내지 30(wt%), a_1 은 반응시간에 따라 결정되는 4 내지 6.5의 상수, b_1 은 반응시간에 따라 결정되는 -15 내지 -40의 상수임.
- [0033] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 함유 화합물과의 반응시간(hr)에 비례하여 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 1.2 내지 1.5배 증가하는 것일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에 따르면, 상기 담지 촉매 제조시, 촉매 금속 대비 유기산을 5:1 내지 30:1의 몰비로 첨가하며, 유기산 첨가량을 조절하여 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도를 조절하는 것을 포함할 수 있다.
- [0035] 일 구현예에 따르면, 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수(x_2)와 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 2의 관계를 만족하는 것일 수 있다:
- [0036] [수학적 2]
- [0037] $y = a_2x_2 + b_2$
- [0038] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_2 는 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수, a_2 는 1 내지 1.5의 상수, b_2 는 20 내지 40의 상수임.
- [0039] 일 구현예에 따르면, 상기 탄소 함유 화합물과의 반응은 유동층 반응기에서 실시되는 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명은 또한 진술한 방법에 의해 제조되는 탄소나노튜브 집합체를 제공한다.
- [0041] 본 발명은 또한 상기 탄소나노튜브 집합체를 포함하는 복합소재를 제공한다.
- [0042] 상기 복합소재는 하기 관계식을 만족하는 전도성을 가질 수 있다:
- [0043] [수학적 3]
- [0044] $0.1x_3 + 1 \leq \text{Log } R \leq 0.1x_3 + 4$
- [0045] 상기 식에서 x_3 는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(kg/m^3), R 은 복합소재의 표면저항값(ohm/sq)을 나타낸다.
- [0046] 이하 본 발명의 구현예들을 보다 상세히 설명한다.
- [0047] 본 발명은 탄소나노튜브 집합체를 제조함에 있어서 벌크밀도를 조절할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명에 따른 방법은, 수산화알루미늄을 100 내지 500℃의 제1 소성온도에서 소성하여 지지체를 형성하고, 상기 지지체에 촉매 금속 전구체를 담지시킨 후 100 내지 800℃의 제2 소성온도에서 소성하여 얻은 담지 촉매를 탄소 함유 화합물과 가열 하에 접촉 반응시켜 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 제1 소성온도, 제2 소성온도, 촉매 담지량 또는 반응시간을 조절하여 10kg/m^3 이상의 벌크 밀도를 갖는 탄소나노튜브 집합체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0049] 본 발명자들의 연구에 따르면, 지지체 소성 온도인 제1 소성 온도, 촉매 소성온도인 제2 소성온도, 촉매

담지량, 반응시간 등을 조절하면 탄소나노튜브 집합체의 벌크 밀도가 달라지는 것을 알 수 있었다. 본 발명에 의한 방법은 특히 고분자 복합소재 제조시 분산에 유리한 번들형 탄소나노튜브 집합체를 제조하면서 벌크밀도를 조절할 수 있다.

- [0050] 상기 담지 촉매 제조에 사용되는 지지체 전구체는 금속 촉매를 담지하는 역할을 수행하며, 이와 같은 지지체 전구체로서는 알루미늄계 지지체 전구체, 예를 들어 수산화알루미늄(aluminum-tri-hydroxide, ATH)을 사용할 수 있다. 상기 지지체 전구체는 예를 들어 약 50℃ 내지 약 150℃에서 약 1 시간 내지 약 24 시간 동안 건조시키는 전처리 공정을 거칠 수 있다.
- [0051] 상기 지지체 전구체를 제1 소성하여 지지체를 형성하게 되는 바, 이때 제1 소성 온도로서는 예를 들어 수산화알루미늄이 알루미늄으로 전환되는 것으로 알려진 800℃ 보다 훨씬 낮은 500℃ 이하의 범위를 사용할 수 있다. 즉 상기와 같은 공정에 의해 형성되는 지지체, 예를 들어 알루미늄계 지지체는 Al(OH)₃에서 전환된 AlO(OH)를 30 중량% 이상 포함하고, Al₂O₃는 포함하지 않는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 상기 제1 소성 공정은 약 100 내지 500℃, 또는 약 300℃ 내지 약 500℃에서 수행하는 열처리 공정을 포함할 수 있다.
- [0052] 한편, 지지체로서 알루미늄계 지지체를 사용하는 경우, 알루미늄계 지지체에 금속 산화물, 예를 들어 ZrO₂, MgO 및 SiO₂로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상을 추가로 포함시킬 수 있다. 상기 알루미늄계 지지체는 구형 또는 포테이트형의 형상 등의 다양한 형태를 가질 수 있으며, 단위 질량 또는 단위 부피당 비교적 높은 표면적을 갖도록 다공성 구조, 분자체 구조, 벌집 구조, 또 다른 적합한 구조를 가질 수 있으며, 이와 같은 형태에 특별한 한정은 없다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 상기 지지체 전구체는 입경 약 20 내지 약 200 μm, 기공율 약 0.1 내지 약 1.0 cm³/g, 비 표면적 약 1 m²/g 미만인 것일 수 있다.
- [0054] 지지체 전구체로부터 지지체를 형성하는 상기 제1 소성 공정은 약 0.5 시간 내지 약 10 시간, 예를 들어 약 1시간 내지 약 5시간 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 지지체에 담지되는 그래파이트화 금속 촉매는 기상 탄소공급원에 존재하는 탄소성분들이 서로 결합하여 6각형의 고리 구조를 형성하도록 도와주는 역할을 수행하게 된다.
- [0056] 이와 같은 그래파이트화 금속 촉매는 주촉매 단독으로 사용하거나, 혹은 주촉매-조촉매의 복합 촉매를 사용할 수 있다. 상기 주촉매로서는 철(Fe) 또는 코발트(Co)를 포함할 수 있으며, 상기 조촉매로서는 몰리브덴(Mo) 및 바나듐(V) 중 하나 이상을 사용할 수 있으며, 그 함량은 주촉매 10몰에 대하여 약 0.1몰 내지 약 10몰, 또는 약 0.5몰 내지 약 5몰 범위를 사용할 수 있다. 상기 복합촉매의 예로서는 FeCo, CoMo, CoV, FeCoMo, FeMoV, FeV 및 FeCoMoV 중 하나 이상을 예로 들 수 있다.
- [0057] 상기 그래파이트화 촉매는 금속염, 금속산화물, 또는 금속화합물 등의 다양한 전구체 형태로 상기 지지체에 담지된다. 예를 들어, 상기 그래파이트화 촉매의 전구체로서는 물에 용해될 수 있는 Fe염, Fe산화물, Fe화합물, Co염, Co산화물, Co화합물, Mo산화물, Mo화합물, Mo염, V산화물, V화합물, V염 등을 예시할 수 있다. 또 다른 일례로 Fe(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₂·9H₂O, Fe(NO₃)₃, Fe(OAc)₂, Co(NO₃)₂·6H₂O, Co₂(CO)₈, [Co₂(CO)₆(t-BuC=CH)], Co(OAc)₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Mo(CO)₆, (NH₄)MoS₄, NH₄VO₃ 등을 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 그래파이트화 촉매의 전구체가 용액의 형태로 상기 지지체에 담지된 후, 제2 소성 공정을 거치게 되면, 주로 금속 산화물의 형태로 담지되어 담지 촉매를 형성할 수 있게 된다.
- [0059] 예를 들어, 그래파이트화 촉매의 전구체 수용액에 상기 제1 소성 공정을 통해 얻어진 지지체, 예를 들어 입상의 알루미늄계 지지체를 혼합하여 페이스트를 형성하고, 이 페이스트를 건조한 후 제2 소성 온도, 예를 들어 약 100℃ 내지 약 800℃ 하에 제2 소성시켜, 상기 지지체의 표면 및 세공에 상기 그래파이트화 촉매 성분을 함침 코팅시킨 담지 촉매를 획득할 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따르면, 상기 건조는 상기 그래파이트화 촉매의 전구체 수용액 및 지지체의 혼합물을 약 40 내지 약 100℃ 온도 범위의 진공 하에 약 30분 내지 약 12시간 범위 내에서 회전 증발시켜 수행될 수 있다.
- [0061] 일 구현예에 따르면, 상기 건조 전 약 45 내지 약 80℃ 하에 회전 또는 교반에 의해 상기 혼합물을 숙성시키는 단계를 포함할 수 있다. 일례로 최대 5시간, 20분 내지 5시간, 혹은 1 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.

- [0062] 상기 담지 촉매를 형성하는 제2 소성 공정은 약 100℃ 내지 약 800℃, 예를 들어 약 200℃ 내지 약 800℃ 또는 550℃ 내지 약 800℃의 온도에서 수행될 수 있다. 제2 소성 공정의 온도는 제1 소성공정의 온도보다 200 내지 400℃ 높은 것이 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 소성온도가 675℃ 보다 낮은 구간에서는 제2 소성온도가 높아질수록 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 증가하고, 제2 소성온도가 675℃ 보다 높은 구간에서는 제2 소성온도가 증가함에 따라 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 감소하는 것을 알 수 있는바, 이러한 특징을 이용하여 벌크밀도를 조절하는 것도 가능하다.
- [0064] 상기 공정에서 상기 페이스트를 진공 건조하여 얻어진 입자상 물질, 즉 제2 소성 전 측정된 입경 혹은 평균입경은 약 30 μ m 내지 약 150 μ m이고, 상기 입상 지지체 및 그래파이트화 촉매의 일차 입경은 약 10nm 내지 약 50nm인 구형 또는 포테이토형일 수 있다. 여기서 구형 또는 포테이토 형상이란 종횡비(aspect ratio) 1.2 이하의 구형, 타원체형과 같은 3차원 형상을 지칭한다.
- [0065] 일 구현예에 따르면, 상기 담지 촉매는 예를 들어 담지 촉매 총중량을 기준으로 상기 그래파이트화 촉매를 약 5 내지 약 30 중량%의 범위로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래파이트화 촉매의 담지량이 증가할수록 결과적으로 제조되는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 상기 촉매 금속의 함량(x_1)과 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 1의 관계를 만족하는 것일 수 있다:
- [0068] [수학적 1]
- [0069] $y = a_1x_1 + b_1$
- [0070] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m³), x_1 은 촉매 총중량을 기준으로 한 촉매금속 함량으로서 10 내지 30(wt%), a_1 은 반응시간에 따라 결정되는 4 내지 7의 상수, b_1 은 반응시간에 따라 결정되는 -15 내지 -40의 상수임.
- [0071] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 탄소나노튜브 집합체에 대해 촉매 금속 함량에 따른 벌크밀도를 나타낸 그래프이다. 도 1은 다른 조건을 동일하게 하되 반응시간은 1시간으로 하였고, 도 2는 2시간으로 한 경우이다. 도면에서 알 수 있는 바와 같이 벌크밀도의 촉매금속 함량이 선형적 비례관계를 충족하므로 결과적으로 제조되는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도를 조절하기가 용이하다.
- [0072] 반응시간이 증가함에 따라 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도도 증가하는 경향을 나타내는데, 본 발명자들의 실험에 따르면 반응시간이 1시간 증가함에 따라 벌크밀도는 1.2 내지 1.5 배 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [0073] 일 구현예에 따르면, 상기 그래파이트화 촉매는 입상 지지체, 바람직하게는 알루미늄계 지지체 표면 및 세공에 일층 혹은 다층 코팅된 구조를 가질 수 있다.
- [0074] 상기 담지 촉매 제조과정에 있어서, 함침법을 이용한 담지 촉매를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 담지 촉매가 사용되는 경우 촉매 자체의 벌크 밀도(bulk density)가 공침 촉매에 비해 높고 공침 촉매와 달리 10 마이크로 이하의 미분이 적어 유동화 과정에서 발생할 수 있는 마모(attrition)에 의한 미분발생 가능성을 줄일 수 있으며, 촉매 자체의 기계적 강도도 우수하여 반응기 운전을 안정하게 할 수 있는 효과를 갖기 때문이다.
- [0075] 일 구현예에 따르면, 담지 촉매 제조시, 촉매 금속 대비 유기산을 5:1 내지 30:1의 몰비로 첨가할 수 있으며, 유기산 첨가량을 조절하여 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도를 조절하는 것도 가능하다.
- [0076] 구체적으로, 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수(x_2)와 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(y)가 하기 수학적 2의 관계를 만족할 수 있다.
- [0077] [수학적 2]
- [0078] $y = a_2x_2 + b_2$
- [0079] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m³), x_2 는 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수, a_2 는 1 내지 1.5의 상수, b_2 는 20 내지 40의 상수임.

- [0080] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 탄소나노튜브 집합체에 대하여 유기산 1몰 대비 촉매금속 몰수에 따른 벌크밀도의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 도 3은 다른 조건은 동일하게 하되 1시간 반응, 도 4는 2시간 반응의 결과이다. 도면으로부터 알 수 있는 바와 같이, 유기산 대비 촉매금속의 몰수가 증가할수록 결과적으로 제조되는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 특징을 이용하면 결과물의 벌크밀도를 용이하게 조절할 수 있다.
- [0081] 상기 공정에 따라 얻어지는 그래파이트화 촉매 함유 담지 촉매를 가열 조건에서 기상 탄소공급원과 접촉시키면 탄소나노튜브 집합체를 형성할 수 있다. 이와 같은 탄소나노튜브의 성장 과정을 보다 구체적으로 설명하면, 기상 탄소공급원인 탄소계 물질을 상기 담지촉매 내에 담지된 그래파이트화 촉매와 접촉시킨 후 이를 열처리하면 상기 탄소계 물질이 그래파이트화 촉매 표면에서 열분해되며, 분해된 탄소 함유 가스로부터 생성되는 탄소원자가 상기 그래파이트화 촉매 내부로 침투하여 고용된 후, 그 침투 함량이 상기 그래파이트화 촉매의 고유 특성인 고용 한계(solubility limit)를 초과하는 경우, 탄소나노튜브로의 핵생성이 일어나 탄소나노튜브로 성장하게 된다.
- [0082] 일구현예에 따르면, 상기 담지촉매를 사용하여 성장된 탄소나노튜브는 번들형 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 번들형 탄소나노튜브는 고분자와 컴파운딩시 분산 및 혼합이 잘 될 수 있는 구조에 해당한다.
- [0083] 본 발명에서 사용하는 용어 '번들형 (bundle type)'이란 달리 언급되지 않는 한, 복수개의 탄소나노튜브가 나란하게 배열 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. '비번들형(non-bundle 또는 entangled type)'이란 다발 혹은 로프 형태와 같은 일정한 형상이 없는 형태를 의미한다.
- [0084] 상기와 같이 담지 촉매를 사용하여 얻어지는 본 발명에 따른 탄소나노튜브 집합체는 벌크 밀도가 10kg/m^3 이상, 혹은 20 내지 100kg/m^3 , 혹은 20 내지 90kg/m^3 , 혹은 20 내지 80kg/m^3 의 범위를 가질 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일구현예에 따르면, 지지체 전구체를 제1 소성온도, 예를 들어 100°C 내지 500°C 의 온도에서 제1 소성하여 얻어진 지지체에 철 함유 그래파이트화 촉매를 담지시켜 촉매 함유 지지체를 제조한 후, 이를 100°C 내지 800°C 의 온도에서 제2 소성하여 담지 촉매를 제조할 수 있으며, 이 담지 촉매를 기상 탄소공급원과 접촉시켜 번들형 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.
- [0086] 상술한 바와 같은 담지 촉매를 이용하여 탄소공급원의 분해를 통한 화학적 기상 합성법으로 탄소나노튜브를 성장시켜 탄소나노튜브를 제조할 수 있다.
- [0087] 상기 화학적 기상 합성법에 따른 탄소나노튜브 집합체의 제조방법에 있어서, 철 함유 그래파이트화 촉매를 반응기 내에 장입시킨 후, 상압 및 고온의 조건하에서 기상 탄소공급원을 공급하여 상기 담지 촉매 상에서 탄소나노튜브가 성장된 탄소나노튜브 집합체를 제조할 수 있다. 탄소나노튜브의 성장은 상술한 바와 같이 고온의 열이 가해져 열분해된 탄화수소가 그래파이트화 촉매 내로 침투, 포화되는 과정을 거치고, 포화된 그래파이트화 촉매로부터 탄소들이 석출되며 6각형의 고리 구조를 형성하며 수행될 수 있다.
- [0088] 본 발명에 있어서, 상기 화학적 기상 합성법은 상기 담지 촉매를 수평 고정층 반응기 또는 유동층 반응기에 투입하고, 상기 기상 탄소 공급원의 열분해 온도 이상 내지 상기 그래파이트화 촉매의 용점 이하, 예를 들어 약 500°C 내지 약 900°C , 또는 약 600°C 내지 약 750°C , 또는 약 660°C 내지 약 690°C 의 온도에서 탄소수 1 내지 6의 포화 또는 불포화 탄화수소에서 선택된 하나 이상의 탄소 공급원, 또는 상기 탄소공급원과 환원가스(예를 들어, 수소) 및 운반가스(예를 들어, 질소)의 혼합가스를 주입하여 실시될 수 있다. 상기 담지 촉매에 탄소공급원을 주입하여 탄소나노튜브를 성장시키는 단계는 30분 내지 8시간 동안 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는 유동층 반응기를 이용할 수 있다.
- [0089] 상기 제조방법 중 소성 공정이나 열처리 공정을 위한 열원으로는 유도가열(induction heating), 복사열, 레이저, IR, 마이크로파, 플라즈마, UV, 표면 플라즈몬 가열 등을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 화학적 기상 합성법에 사용되는 탄소공급원은 탄소를 공급할 수 있으며, 300°C 이상의 온도에서 기상으로 존재할 수 있는 물질이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 이와 같은 기상 탄소계 물질로서는 탄소를 함유하는 화합물이면 가능하며, 탄소수 6개 이하의 화합물이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수 4개 이하의 화합물이다. 그러한 예로서는 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 수소 및 질소의 혼합가스는 탄소공급원을 운송

하며, 탄소나노튜브가 고온에서 연소되는 것을 방지하고, 탄소공급원의 분해를 돕는다.

- [0091] 이와 같은 기상 탄소공급원, 수소 및 질소는 다양한 부피비로 사용될 수 있으며, 예를 들어 질소 : 기상 탄소공급원 : 수소의 부피비는 1 : 0.1 ~ 10 : 0 ~ 10, 또는 1 : 0.5 ~ 1.5 : 0.5 ~ 1.5의 범위에서 사용할 수 있다. 이때 반응가스의 유량은 약 100 sccm 이상 약 10,000sccm 이하의 범위에서 적절히 사용할 수 있다.
- [0092] 상기와 같이 고온의 열처리 공정에 의해 탄소나노튜브를 성장시킨 후, 냉각 공정을 거치게 되는 바, 이와 같은 냉각 공정에 의해 상기 탄소나노튜브는 보다 규칙적으로 배열될 수 있다. 이와 같은 냉각 공정은 자연 냉각(열원의 제거), 또는 분당 약 5℃ 내지 약 30℃의 속도로 냉각할 수 있다.
- [0093] 상기와 같은 제조공정을 거치게 되면 BET 비표면적이 약 150 m²/g 이상, 바람직하게는 약 200 m²/g 내지 약 500 m²/g인 번들형 탄소나노튜브가 얻어질 수 있게 된다. 상기 비표면적은 통상의 BET법을 통해 측정할 수 있다.
- [0094] 특히 상기 제조방법은 높은 수율로 탄소나노튜브 집합체를 수득할 수 있게 되는 바, 예를 들어 약 5배 내지 50배, 또는 약 10배 내지 40배의 수율을 달성할 수 있게 된다. 상기 수율은 합성된 탄소나노튜브 집합체를 상온에서 수득하여 그 함량을 전자저울을 이용하여 측정할 수 있다. 이때 반응 수율은 사용한 담지 촉매의 중량과 반응 후 중량 증가량을 기준으로 하기 식에 의거하여 계산할 수 있다.
- [0095] 탄소나노튜브 집합체의 수율(배)=(반응 후 총 중량g - 사용한 담지 촉매의 중량g)/사용한 담지 촉매 중량g
- [0096] 본 발명에 있어서, 상기 탄소나노튜브 집합체는 편평률이 약 0.9 내지 약 1인 번들형일 수 있으며, 또한 BET 비표면적이 증가함에 따라 탄소나노튜브 각 가닥 직경은 약 2nm 내지 약 20nm, 바람직하게는 약 3nm 내지 약 8nm 저직경을 가질 수 있다.
- [0097] 상기 편평률은 하기 식으로 정의될 수 있다.
- [0098] 편평률 = 탄소나노튜브의 중심을 관통하는 최단 직경 / 탄소나노튜브의 중심을 관통하는 최대 직경
- [0099] 상술한 바와 같은 탄소나노튜브 집합체는 BET 비표면적이 크고, 즉 저직경이며, 번들 형태를 가짐에 따라 다른 소재, 예를 들어 고분자에 분산 및 혼합이 잘 되므로 복합소재의 형성시 물성을 개선할 수 있게 된다.
- [0100] 구체적으로, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 집합체를 포함하는 복합소재는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 증가함에 따라 감소되는 전도성을 가질 수 있다.
- [0101] 일 구현예에 따르면, 탄소나노튜브의 벌크밀도(kg/m³)와 복합소재의 표면저항(ohm/sq)의 로그값 (Log R)은 하기 관계식을 만족할 수 있다.
- [0102] [수학식 3]
- [0103] $0.1x_3 + 1 \leq \text{Log } R \leq 0.1x_3 + 4$
- [0104] 보다 바람직하게는 하기 관계식을 만족할 수 있다.
- [0105] $0.1x_3 + 2 \leq \text{Log } R \leq 0.1x_3 + 3$
- [0106] 상기 식에서 x₃는 CNT 집합체의 벌크밀도(kg/m³), R은 복합소재의 표면저항(ohm/sq)을 나타낸다.
- [0107] 따라서 다양한 LCD, OLED, PDP, e-paper와 같은 표시소자; 태양전지, 연료전지, 리튬전지, 슈퍼 커패시터 등의 전극 구조체; 기능성 복합소재; 에너지 소재; 의약; FET 등의 반도체 등에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0108] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0109] **실시예 1**
- [0110] A. 그래파이트화 금속촉매 전구체 수용액 제조
- [0111] 그래파이트화 촉매로서 Fe 금속촉매를 준비하였다. Fe의 전구체 물질로서 Fe(NO₃)₂ · 6H₂O 2,424g을 물 2,000g에 투입하였다. 제조된 금속 수용액은 침전 없이 맑은 용액 상태로 관찰되었다.

[0112] B. 지지체 준비

[0113] 알루미늄계 지지체 전구체로서 수산화알루미늄(Aluminum-tri-hydroxide, Al(OH)₃)을 300 내지 500℃에서 4시간 동안 제1 소성하여 얻어진 지지체 2,000g을 플라스크 B에 준비하였다. XRD 분석에 의하면 소성 후 지지체는 AlO(OH)를 40 중량% 이상 함유하는 것으로 나타났다.

[0114] C. 담지촉매 제조

[0115] 300 내지 500℃에서 4시간 동안 제1 소성하여 얻어진 지지체 2,000g을 물 기준 100으로 환산하면 Fe 30몰이 되도록 플라스크 B에 상기 플라스크 A 용액 4,424g을 첨가하였다. 혼합물의 중량을 측정 후 그래파이트화 촉매 금속 전구체를 충분히 ATH400에 담지시키기 위하여 60℃ 항온조에서 5분간 교반하여 숙성시켰다. 이를 상기 온도를 유지하면서 80 rpm으로 회전시키며, 진공 건조시킨 후 건조 후 중량을 측정하여 수분 제거량을 측정하였다 (약 14.1%). 건조된 촉매를 550 내지 700℃에서 4시간 동안 제2 소성시켜 담지 촉매를 제조하였다.

[0116] D. 탄소나노튜브 집합체 합성

[0117] 상기에서 제조된 탄소나노튜브 합성용 담지 촉매를 이용하여 실험실 규모의 고정층 반응장치에서 탄소나노튜브 합성을 수행하였다.

[0118] 구체적으로 상기 C에서 제조된 탄소나노튜브 합성용 담지 촉매를 직경 55 mm의 내경을 갖는 석영관의 중앙부에 장착한 후, 질소 분위기에서 670℃까지 승온한 다음 유지시키고, 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율로 총 분당 180ml 흘리면서 1시간 동안 합성하여 소정량의 탄소나노튜브 집합체를 합성하였다.

[0119] 촉매제조단계에서 제1 및 제2 소성온도, 결과적으로 제조된 탄소나노튜브 집합체의 수율 및 벌크밀도를 하기 표 1에 나타내었고, 도 5는 탄소나노튜브 집합체의 SEM 이미지이다.

표 1

[0120]

Entry	촉매	ATH 소성 온도(℃)	촉매 소성 온도(℃)	수율(배)	벌크밀도(kg/m ³)
1	Fe/ATH300-600	300	600	4.3	40
2	Fe/ATH400-600	400	600	4.3	40
3	Fe/ATH500-600	500	600	4.5	37
4	Fe/ATH400-550	400	550	4.1	50
5	Fe/ATH400-600	400	600	4.3	40
6	Fe/ATH400-650	400	650	3.9	37
7	Fe/ATH400-700	400	700	4.3	40

[0121] 상기 결과로부터 550℃ 에서 소성된 Fe촉매의 경우에는 생성되는 CNT 집합체의 벌크밀도가 커지고, 도 5의 SEM 이미지에서 entangled CNT의 분포가 증가한 것을 알 수 있다.

[0122] 실시예 2

[0123] 촉매 소성온도에 따른 벌크밀도 변화를 관찰하였다. Fe 대신 Co/V (10:1 몰비)를 사용하였으며, 제1 소성온도를 400℃로 하고, 제2 소성온도를 600 내지 700℃로 변화시키고, 시트르산을 첨가한 것(시트르산 1몰 대비 Co 23몰)을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조한 후 이를 이용하여 탄소나노튜브 집합체를 합성하였다. 반응시간 1시간 및 2시간으로 한 경우 탄소나노튜브 집합체의 수율 및 벌크 밀도는 다음과 같다.

표 2

[0124]

Entry	촉매	촉매 소성 온도(℃)	반응시간(hr)	수율(배)	벌크밀도 (kg/m ³)
1	CoV/ATH400-600	600	1	18.51	32

2	CoV/ATH400-650	650	2	36.31	44
			1	26.32	42
			2	55.53	56
3	CoV/ATH400-675	675	1	25.50	44
			2	57.00	60
4	CoV/ATH400-700	700	1	24.03	37
			2	51.00	52

[0125] 도 6은 상기 표 2의 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 제2 소성온도가 675℃ 보다 낮은 구간에서는 제2 소성온도가 높아질수록 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 증가하고, 제2 소성온도가 675℃ 보다 높은 구간에서는 제2 소성온도가 증가함에 따라 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. 반응시간이 증가하게 되면 벌크밀도도 증가하지만 제2 소성온도 변화에 따른 벌크밀도 변화의 경향성은 유사함을 알 수 있다.

[0126] **실시예 3**

[0127] 제1 소성온도를 400℃로 하고, 제2 소성온도를 675℃로 한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 촉매를 제조한 후 이를 이용하여 탄소나노튜브 집합체를 합성하였다. 반응시간 1시간 및 2시간으로 한 경우 코발트 함량 변화에 따른 탄소나노튜브 집합체의 수율 및 벌크 밀도는 다음과 같다.

표 3

[0128]

Entry	촉매	Co 함량 (wt%)	반응시간(hr)	수율 (배)	벌크밀도 (kg/m ³)
1	CoV/ATH400-675	11.8	1	14.77	28
			2	23.90	30
2	CoV/ATH400-675	15	1	25.50	44
			2	57.00	60
3	CoV/ATH400-675	17.7	1	21.67	56
			2	40.04	62
4	CoV/ATH400-675	20	1	21.36	60
			2	41.94	85

[0129] 도 7은 상기 표 3의 결과를 그래프로 나타낸 것이고, 도 8은 제조된 탄소나노튜브 집합체의 SEM 이미지들이다.

[0130] **실시예 4**

[0131] 시트르산 1몰 대비 Co 함량을 5.8몰로 한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 촉매를 제조한 후 이를 이용하여 탄소나노튜브 집합체를 합성하였다. 반응시간 1시간 및 2시간으로 한 경우 코발트 함량 변화에 따른 탄소나노튜브 집합체의 수율 및 벌크 밀도는 다음과 같다.

표 4

[0132]

Entry	촉매	Co 함량 (wt%)	반응시간(hr)	수율 (배)	벌크밀도 (kg/m ³)
1	CoV/ATH400-675	11.8	1	11.70	30
			2	20.33	29
2	CoV/ATH400-675	15	1	18.53	45
			2	36.84	60
3	CoV/ATH400-675	17.7	1	25.76	63
			2	41.26	68
4	CoV/ATH400-675	20	1	27.58	81
			2	50.43	88

[0133] 도 9는 상기 표 4의 결과를 그래프로 나타낸 것이고, 도 10은 제조된 탄소나노튜브 집합체 중 벌크밀도 81인 것에 대한 SEM 이미지이다.

[0134] 상기 실시예 3 및 4의 결과로부터, 코발트 함량이 증가할수록 벌크밀도가 증가하며, 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 수학적 1의 관계를 만족함을 알 수 있다. 도 1은 1시간 반응, 도 2는 2시간 반응의 결과이다.

[0135] [수학적 식 1]

[0136] $y = a_1x_1 + b_1$

[0137] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_1 은 촉매 총중량을 기준으로 한 촉매금속 함량으로서 10 내지 30(wt%), a_1 은 반응시간에 따라 결정되는 4 내지 7의 상수, b_1 은 반응시간에 따라 결정되는 -15 내지 -40의 상수임.

[0138] 또한 도 9 및 도 10의 SEM 이미지로부터 변형된 탄소나노튜브 집합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0139] **실시예 5**

[0140] 유기산 첨가에 따른 벌크밀도를 관찰하였다. 시트르산 1몰 대비 코발트 함량을 변화시켜가면서 카본나노튜브 집합체 수율 및 벌크밀도를 관찰하였다. 결과는 표 5에 나타내었다.

표 5

[0141]

Entry	촉매	Co:시트르산 (몰비)	반응시간(hr)	수율 (배)	벌크밀도 (kg/m^3)
1	CoV/ATH300-675	28.9:1	1	20.14	26
			2	36.68	38
2	CoV/ATH300-675	9.6:1	1	28.22	33
			2	50.77	46
3	CoV/ATH300-675	8.3:1	1	27.56	40
			2	47.90	51
4	CoV/ATH300-675	5.8:1	1	20.73	54
			2	35.20	73

[0142] 상기 표 5의 결과를 도 11에 그래프로 나타내었다. 도 12는 벌크밀도 51과 73인 집합체에 대한 SEM 이미지이다. 상기 결과로부터, 유기산 대비 코발트 함량이 증가할수록 벌크밀도가 증가하였으며, 변형된 형태가 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. 유기산 대비 코발트 함량에 따른 벌크밀도는 도 3 및 도 4의 관계를 만족한다. 도 3은 1시간 반응, 도 4는 2시간 반응의 결과이다.

[0143] [수학적 식 2]

[0144] $y = a_2x_2 + b_2$

[0145] 상기 식 중, y 는 벌크밀도(kg/m^3), x_2 는 유기산 1몰 대비 촉매 금속 몰수, a_2 는 1 내지 1.5의 상수, b_2 는 20 내지 40의 상수임.

[0146] **실시예 6**

[0147] 실시예 2와 하기 표 6에 제시된 바와 같이 촉매를 사용하고 질소:에틸렌:수소의 비율을 5.5:1:1로 하여 실험실 규모의 유동층 반응기 상에서 2시간 반응시켜 CNT 집합체를 제조하였다. 구체적으로 CNT 합성용 촉매를 직경 58 mm의 내경과 길이 1200 mm의 석영관 반응기에서, 질소 분위기에서 675°C까지 승온한 다음 유지시키고, 질소와 수소, 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 5.5:1:1로 총 분당 4000 ml 흘리면서 2시간 동안 합성하여 소정량의 CNT 집합체를 합성하였다.

[0148] CNT 집합체의 수율 및 벌크밀도도 함께 나타내었다.

[0149] 또한, 실시예에 따른 촉매로 제조된 CNT 집합체 함량이 3 중량%가 되도록 폴리카보네이트(MI 22)와 혼합한 후 이축스크류압출기를 이용하여 240~280℃로 용융압출하여 펠렛 형태의 컴파운드를 제조하였다. 상기 컴파운드를 사용하여 전도도 측정용 시편을 제작한 후 전도도측정기(SRM-110, PINION사)를 사용하여 표면저항을 측정하였다.

표 6

Entry	촉매/소성온도	Co:시트르산 (몰비)	수율 (배)	벌크밀도 (kg/m ³)	표면저항 (ohm/sq)
1	CoV/ATH400-675	5.8:1	33	80	10 ^{11.5}
2	CoV/ATH400-675	23:1	30	58	10 ⁸
3	CoV/ATH400-675	23:1	26	47	10 ^{7.3}
4	CoV/ATH300-675	23:1	26	36	10 ^{6.8}

[0151] 상기 표 6의 결과로부터 CNT 집합체의 벌크밀도는 고분자 컴파운드의 전도도 특성에 밀접한 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이, 하기 수학식 3의 관계를 만족하면서 벌크밀도가 증가함에 따라 컴파운드의 표면저항이 비례하여 증가하는바, CNT 집합체의 벌크밀도를 적절히 조절함으로써 결과적으로 제조되는 컴파운드의 전도도 특성을 조절할 수 있다.

[0152] [수학식 3]

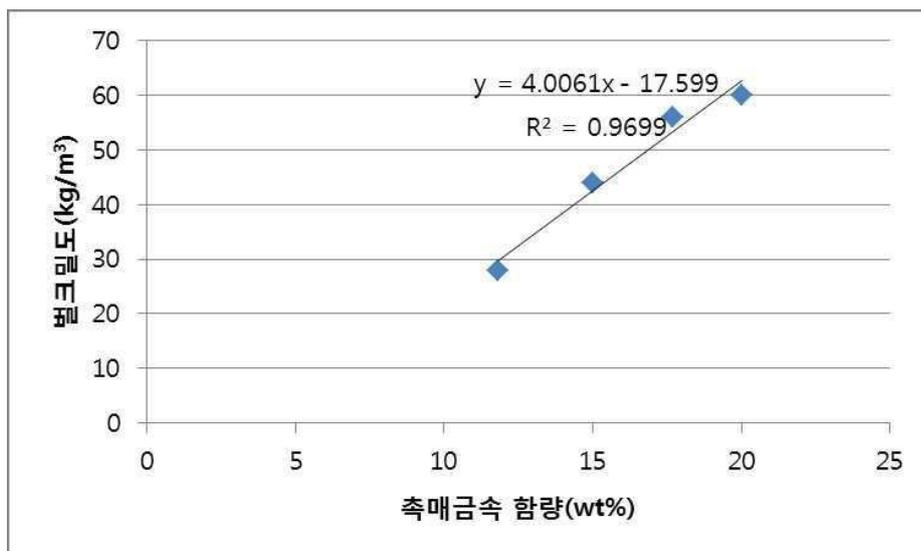
[0153] $0.1x_3 + 1 \leq \text{Log } R \leq 0.1x_3 + 4$

[0154] 상기 식에서 x_3 는 탄소나노튜브 집합체의 벌크밀도(kg/m³), R은 복합소재의 표면저항값(ohm/sq)을 나타낸다.

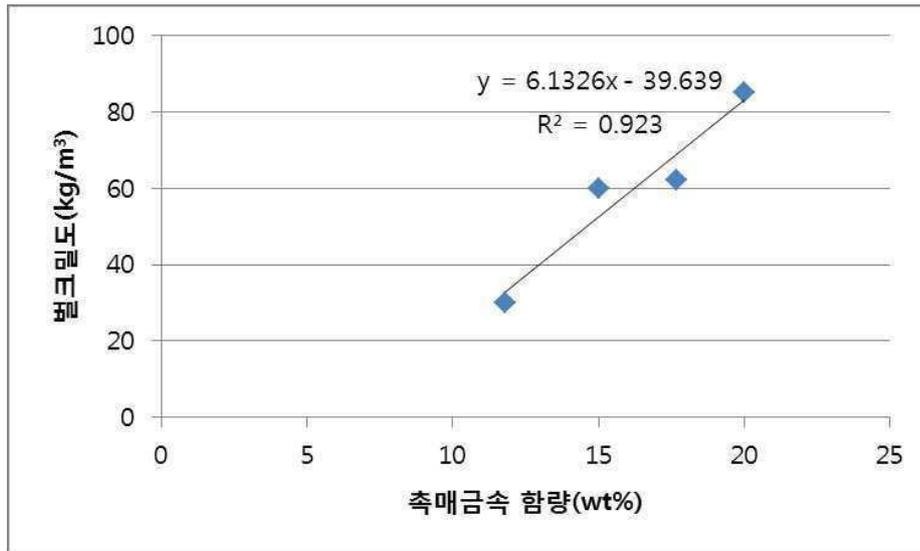
[0155] 이상과 같이, 본 발명에 따르면 촉매 함량, 반응시간, 소성온도 등의 공정 조건을 변화시킴으로써 일정 수준의 벌크밀도를 갖는 탄소나노튜브 집합체를 제조할 수 있다. 또한, 상기 벌크밀도를 조절함으로써 탄소나노튜브 복합체의 전도성과 같은 물성을 조절할 수 있다.

도면

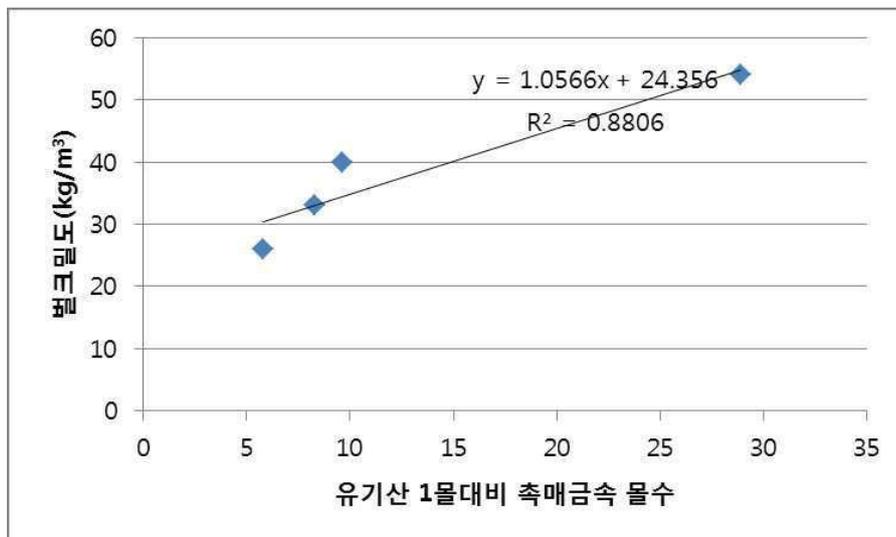
도면1



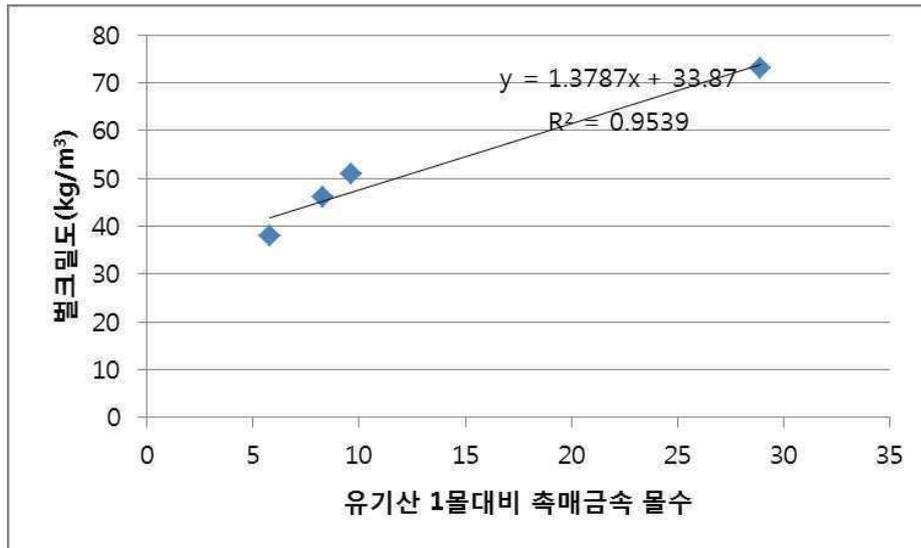
도면2



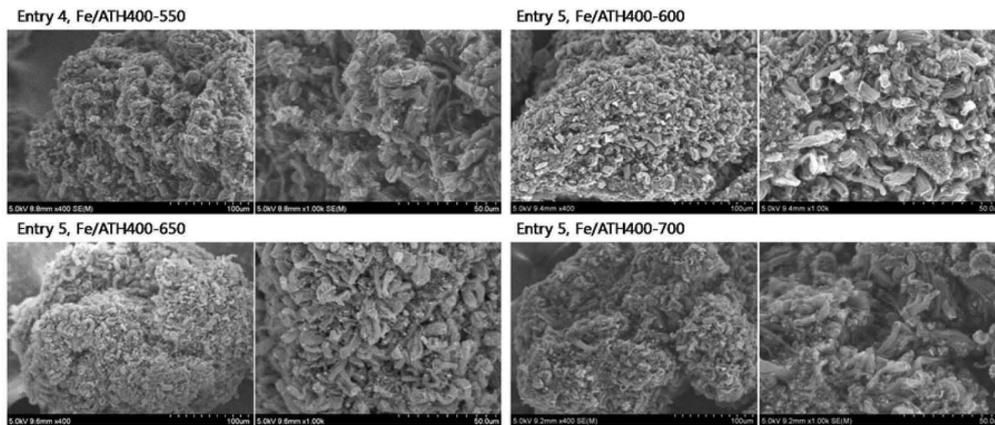
도면3



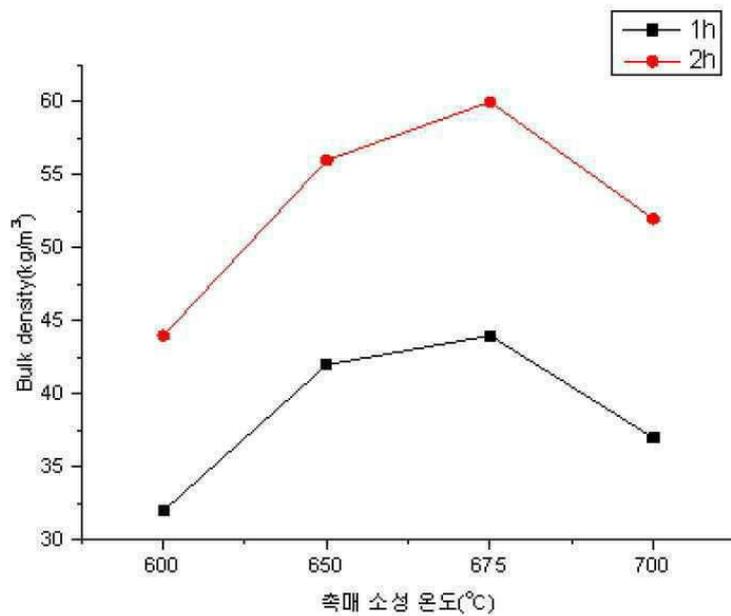
도면4



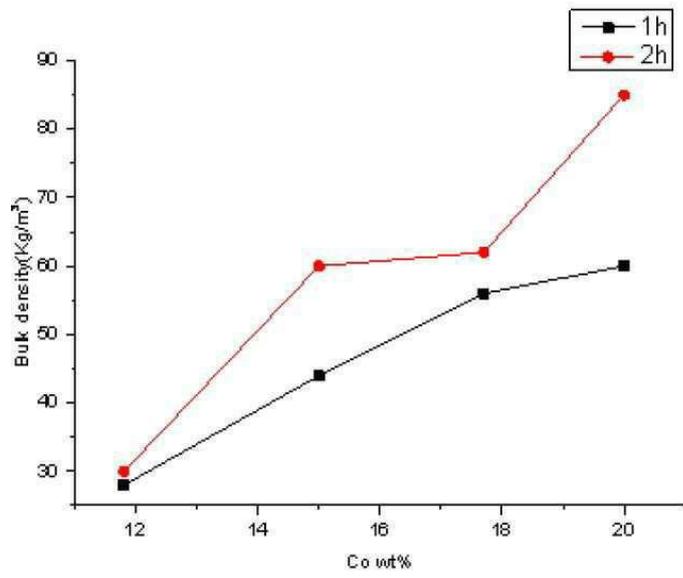
도면5



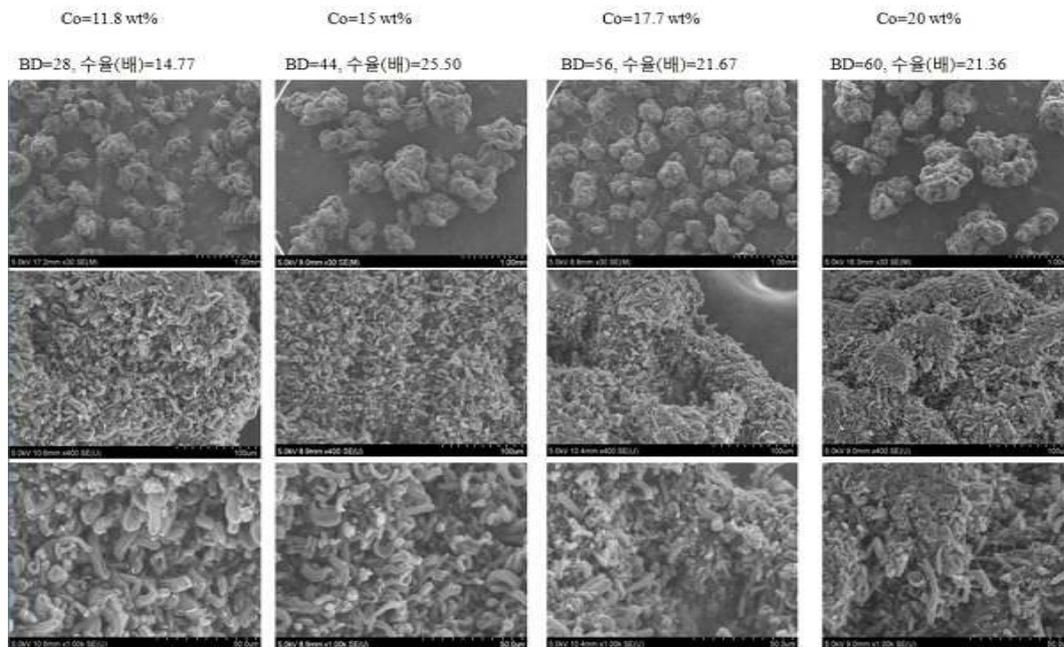
도면6



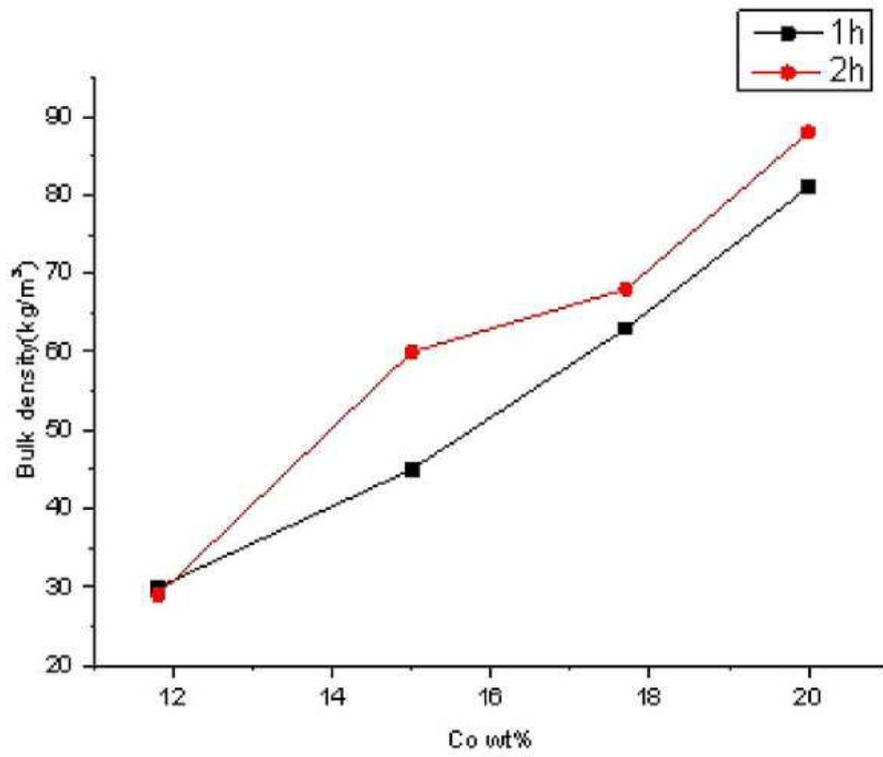
도면7



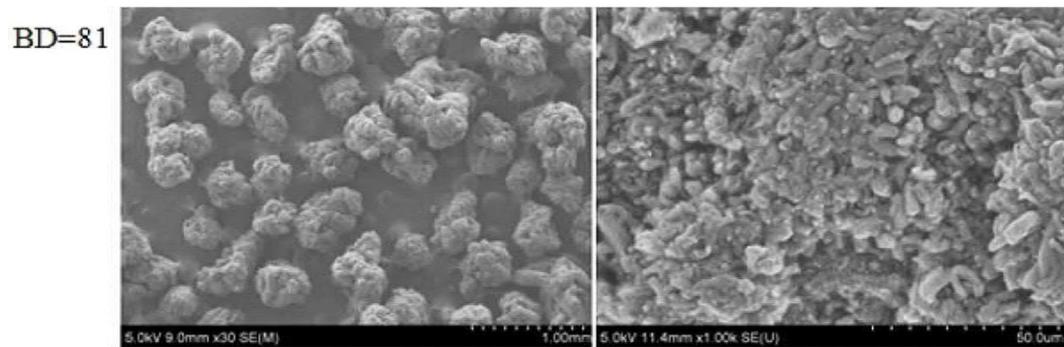
도면8



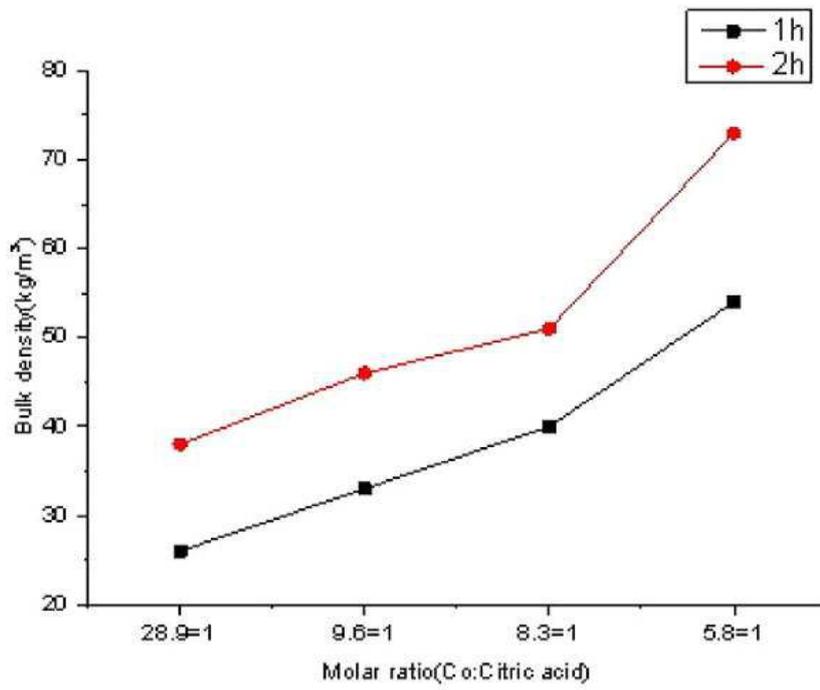
도면9



도면10

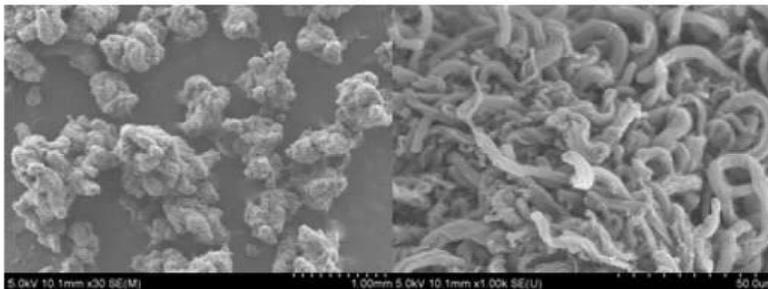


도면11

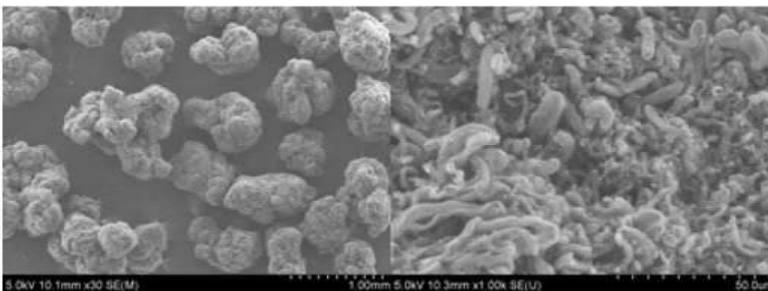


도면12

BD=51



BD=73



도면13

